

LAID-OPEN PATENT GAZETTE

Laid-open No. 1995-82304 (JP, 7-32304, A)

Examination: Unrequested

Application No. 1993-251073

Filing Date: September 13, 1993

Applicant: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

2-6-1, Ohte-machi, Chiyoda-ku, Tokyo

Inventors: Hideji Ohnishi, et al.

C/o Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

1, Oaza-Higashiwada, Kamisu-cho, Kashima-gun, Ibaraki
Pref.

Patent attorney: Noriyuki Iwamidani

[Title of the invention] Method of producing vinyl chloride polymer

[Abstract]

[Constitution] A method of producing a polymer, in which vinyl chloride or a monomer mixture containing vinyl chloride is suspension-polymerized in a polymerization reactor equipped with a reflux condenser, comprising the step of supplying a highly active oil soluble polymerization initiator, the 10-hour half life temperature of which at a concentration of 0.1 mol/l in benzene is 40°C or lower, in a period after start of the heat dissipation by said reflux condenser before reaching a polymerization conversion rate of 60%, wherein the supplied amount of said oil soluble polymerization initiator is 0.0001 to 0.02 part by weight per 100 parts by weight of the monomer(s), and the supply rate of

said oil soluble polymerization initiator is 0.5 to 5 wt% of said supplied amount per 1 minute.

[Effects] since heat can be dissipated efficiently while a polymer being is produced, the time needed for one batch of polymerization can be ^{shortened} ~~shorted~~ to enhance the productivity. Furthermore, in the case where the polymer obtained by applying the production method of this invention is molded into, for example, a sheet, the molded article obtained can be smaller in the number of fish eyes and good in first coloration property.

[Claim]

[Claim 1] A method of producing a polymer, in which vinyl chloride or a monomer mixture containing vinyl chloride is suspension-polymerized in a polymerization reactor equipped with a reflux condenser, comprising the step of supplying a highly active oil soluble polymerization initiator, the 10-hour half life temperature of which at a concentration of 0.1 mol/l in benzene is 40°C or lower, in a period after start of the heat dissipation by said reflux condenser before reaching a polymerization conversion rate of 60%, wherein the supplied amount of said oil soluble polymerization initiator is 0.0001 to 0.02 part by weight per 100 parts by weight of the monomer(s), and the supply rate of said oil soluble polymerization initiator is 0.5 to 5 wt% of said supplied amount per 1 minute.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Industrial field of application] The present invention relates to a method of producing a polymer by suspension polymerization of vinyl chloride or a monomer mixture containing vinyl chloride.

[0002]

[Prior art] In general, the suspension polymerization of vinyl chloride or a monomer mixture containing vinyl chloride (hereinafter called "vinyl chloride or the like") can be carried out, for example, by a method comprising the steps of supplying a water medium, dispersing agent (suspending agent) and polymerization initiator into a polymerization reactor equipped with a jacket and a reflux condenser, removing the gas in the polymerization initiator, supplying vinyl chloride or the like, further supplying other various additives as required, feeding hot water through the jacket, for heating the inside of the polymerization reactor up to a predetermined polymerization temperature, and in succession, feeding cooling water through the jacket and the reflux condenser, for dissipating the polymerization reaction heat, to keep the inside of the polymerization reactor at a predetermined reaction temperature for carrying out the polymerization reaction.

[0003] In recent years, attempts are made to shorten the polymerization time for enhancing the productivity. One of the methods for shortening the polymerization time is to increase the supplied amount of the polymerization initiator, for raising the

polymerization reaction rate. In the case of this method, since the calorific value increases due to the polymerization reaction already in the initial stage of polymerization, it is necessary to enhance the heat dissipation capability in this stage. However, if the heat is dissipated from the reflux condenser in the initial stage of polymerization, i.e., when the polymerization conversion rate is still low after start of polymerization reaction (polymerization conversion rate is usually less than 15%), the obtained polymer may contain coarse particles or be formed as blocks. Because of these disadvantages, the reflux condenser cannot be used in this stage. Therefore, the heat dissipation in the initial stage of polymerization must be carried out using the jacket only, and the heat dissipation capability is insufficient as a problem of this method.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] To evade the above-mentioned problem, the following measures are taken: (1) using a low active polymerization initiator together or (2) supplying the polymerization initiator at two points of time, i.e., before the start of polymerization and after reaching a predetermined polymerization conversion rate, to keep the polymerization reaction rate low in the initial stage of polymerization, for decreasing the calorific value as control to avoid that the heat dissipation capability of the jacket is not exceeded. In the latter measure, after the heat dissipation by the reflux condenser is started, the polymerization reaction rate is increased.

[0005] For shortening the polymerization time, the heat dissipation must be carried out efficiently. However, if the above-mentioned measure (1) or (2) is taken, since the polymerization reaction rate is increased after start of the heat dissipation by the reflux condenser, the peak of heat generation comes in the latter half of polymerization reaction. Therefore, immediately after start of the heat dissipation by the reflux condenser, much of the heat dissipation capability of the reflux condenser remains unused, and it cannot be considered that the heat dissipation efficiency is high.

[0006] Furthermore, the coloration peculiar to a polymer caused when the polymer is molded into, for example, a sheet without adding a colorant or the like is called the first coloration property, and it is preferred that the coloration occurs less.

[0007] However, if the measure (1) is taken, the low active polymerization initiator remains in the polymer, and if the measure (2) is taken, since the polymerization time after reaching a predetermined polymerization conversion rate is short, the polymerization initiator fraction supplied ^{for the} second time remains in the polymer. So, the measure (1) or (2) has a disadvantage that the first coloration property in the case where the obtained polymer is molded, for example, into a sheet is worsened.

[0008] The problem to be solved by this invention is to present a method of producing a polymer, in which vinyl chloride or the like is suspension-polymerized in a polymerization reactor equipped with a reflux condenser, which allows efficient heat dissipation, and

allows the polymerization time to be shortened and allows the obtained polymer to be molded, for example, a sheet good in first coloration property.

[0009]

[Means for solving the problem] The inventors studied intensively, and as a result, ^{they} could solve the above-mentioned problem. This invention provides a method of producing a polymer, in which vinyl chloride or a monomer mixture containing vinyl chloride is suspension-polymerized in a polymerization reactor equipped with a reflux condenser, comprising the step of supplying a highly active oil soluble polymerization initiator, the 10-hour half life temperature of which at a concentration of 0.1 mol/l in benzene is 40°C or lower, in a period after start of heat dissipation by said reflux condenser before reaching a polymerization conversion rate of 60%, wherein the supplied amount of said oil soluble polymerization initiator is 0.0001 to 0.02 part by weight per 100 parts by weight of the monomer(s), and the supply rate of said oil soluble polymerization initiator is 0.5 to 5 wt% of said supplied amount per 1 minute.

[0010] Highly active oil soluble polymerization initiator

As examples of the highly active oil soluble polymerization initiator, the 10-hour half life temperature of which at a concentration of 0.1 mol/l in benzene is 40°C or lower, used in this invention, enumerated are acetylcyclohexylsulfonyl peroxide (10-hour half life temperature at a concentration of 0.1 mol/l in

benzene: 26.5°C), isobutyryl peroxide (said temperature: 32.5°C), α -cumyl peroxyneodecanoate (said temperature: 36.6°C), diisopropylbenzene (said temperature: 36.4°C), diallyl peroxycarbonate (said temperature: 38.3°C), etc. One of these initiators can be used, or two or more of them can also be used in combination. Preferred highly active oil soluble polymerization initiators are isobutyryl peroxide and α -cumyl peroxyneodecanoate.

[0011] A predetermined amount of said highly active oil soluble polymerization initiator is supplied at a predetermined supply rate in a period after start of the heat dissipation by the reflux condenser before reaching a polymerization conversion rate of 60%, preferably 50%. This method allows the polymerization time to be shortened, and in addition, allows the production of a polymer that can be molded into an article good in first coloration property. If the highly active oil soluble polymerization initiator is added before start of the heat dissipation by the reflux condenser, the polymerization reaction heat increases to exceed the limit of heat dissipation capability of the jacket, causing such disadvantages that it becomes difficult to keep the temperature in the polymerization reactor at a predetermined temperature, and that fish eyes increase in the obtained polymer. On the other hand, if the highly active oil soluble polymerization initiator is added after the polymerization conversion rate exceeds 60%, the amount of the initiator remaining in the polymer increases to worsen the

first coloration property in the case where the polymer is molded.

[0012] The supplied amount of the highly active oil soluble polymerization initiator is 0.0001 to 0.02 part by weight, preferably 0.001 to 0.01 part by weight per 100 parts by weight of the monomer(s). If the supplied amount of the highly active oil soluble polymerization initiator is too large, the amount of the initiator remaining in the obtained polymer increases to worsen the first coloration property in the case where the polymer is molded. If the amount is too small, the polymerization time cannot be shortened as expected.

[0013] Moreover, the supply rate of the highly active oil soluble polymerization initiator is 0.5 to 5 wt%, preferably 1 to 3 wt% of said supplied amount per 1 minute. If the supply rate of the highly active oil soluble polymerization initiator is too high, the calorific value by the polymerization reaction increases sharply, and there is a disadvantage that since the heat dissipation capabilities of the jacket and the reflux condenser become insufficient, it becomes difficult to keep the temperature in the polymerization reactor constant. If the supply rate is too low, much of the heat dissipation capability of the reflux condenser remains unused to lower the heat dissipation efficiency, and the polymerization time cannot be shortened as expected disadvantageously.

[0014] Polymer production method

The production of a polymer by the suspension polymerization of vinyl chloride or the like in this invention can be carried out,

for example, as described below. At first, a water medium and a dispersing agent are supplied into a polymerization reactor equipped with a jacket and a reflux condenser, and subsequently, the gas in the polymerization reactor is eliminated. Then, vinyl chloride or the like is supplied, and further a generally used polymerization initiator other than said highly active oil soluble polymerization initiator and, as required, other additives are supplied. In succession, the inside of the polymerization reactor is heated to a predetermined polymerization temperature, to initiate the polymerization reaction. After start of polymerization reaction, cooling water is fed through the jacket, to start dissipating the polymerization reaction heat, for carrying out the reaction while keeping the temperature in the polymerization reactor constant. Then, when the polymerization conversion rate of the supplied monomer(s) reaches 15% or more, the heat dissipation by the reflux condenser is started. If the heat dissipation by the reflux condenser is started too early, it happens that the particle size of the obtained polymer becomes large and that the produced polymer is formed like blocks. If it is too late, the polymerization time cannot be shortened. During the period after starting the heat dissipation by the reflux condenser before reaching a polymerization conversion rate of 60%, a predetermined amount of the highly active oil soluble polymerization initiator is supplied at a predetermined rate. After completion of polymerization, the unreactive monomer(s) is/are recovered, and the produced polymer is taken out of the polymerization reactor.

[0015] The monomer(s) to be polymerized by the production method of this invention is/are vinyl chloride only or a monomer mixture mainly containing vinyl chloride (usually containing 50 wt% or more of vinyl chloride). As examples of the comonomer to be copolymerized with vinyl chloride, enumerated are vinyl esters such as vinyl acetate and vinyl propionate, acrylates and methacrylates such as methyl acrylate and ethyl acrylate, olefins such as ethylene and propylene, maleic anhydride, acrylonitrile, styrene, vinylidene chloride and other monomers copolymerizable with vinyl chloride.

[0016] The polymerization initiator supplied at first into the polymerization reactor in the above-mentioned production method, other than the highly active oil soluble polymerization initiator, is a low active polymerization initiator, the 10-hour half life temperature of which at a concentration of 0.1 mol/l in benzene is higher than 40°C to 55°C. As examples of the low active polymerization initiator, enumerated are peroxy carbonate compounds such as diisopropyl peroxydicarbonate (10-hour half life temperature at a concentration of 0.1 mol/l in benzene: 40.5°C) and di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate (said temperature: 43.4°C), peroxy ester compounds such as t-hexyl peroxy pivalate (said temperature: 53.2°C), t-butyl peroxyneodecanoate (said temperature: 46.5°C) and t-hexyl peroxyneodecanoate (said temperature: 49.7°C), azo compounds such as 2,2-azobis-2,4-dimethylvaleronitrile (said temperature: 51.0°C),

etc. One of these low active polymerization initiators can be used, or two or more of them can also be used in combination. The supplied amount of the low active polymerization initiator can be decided as required within a range that does not exceed the heat dissipation capability of the jacket only before start of the heat dissipation by the reflux condenser. It is preferred that the amount is 0.03 to 0.12 part by weight per 100 parts by weight of the supplied monomer(s). A more preferred range is 0.05 to 0.08 part by weight. If the supplied amount of the polymerization initiator is too large, the first coloration property in the case where the obtained polymer is molded, for example, into a sheet is worsened, and if it is too small, the polymerization time cannot be shortened to lower the productivity.

[0017] The amount of the water medium supplied in the above-mentioned production method is usually 100 to 200 parts by weight, preferably 110 to 160 parts by weight per 100 parts by weight of the supplied monomer(s).

[0018] The dispersing agent supplied in the above-mentioned production method can be a publicly known one. As examples of the dispersing agent, enumerated are water soluble cellulose ethers such as methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose and hydroxypropylmethyl cellulose, partially saponified polyvinyl alcohol, acrylic acid polymer, and water soluble polymers such as gelatin. One of these dispersing agents can be used, or two or more of them can also be used in combination. Furthermore, together with the dispersing agent, an emulsifier can also be used.

As examples of the emulsifier, enumerated are nonionic emulsifiers such as sorbitan monolaurate, sorbitan trioleate, glycerol tristearate and ethylene oxide-propylene oxide block copolymer, anionic emulsifiers such as polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene glycerol oleate and sodium laurate, etc. The supplied amount of the dispersing agent is usually 0.03 to 2.0 parts by weight, preferably 0.04 to 0.15 part by weight per 100 parts by weight of the supplied monomer(s).

[0019] Moreover, as required, other additives used as required for polymerization of vinyl chloride or the like such as a polymerization regulator, chain transfer agent, pH regulator, gelation improving agent, antistatic agent and scale preventive can also be added as desired.

[0020] Other conditions for the polymerization, for example, the methods of supplying the water medium, vinyl chloride monomer, and as the case may be, another comonomer, dispersing agent and the like into the polymerization reactor can be publicly known methods, and the polymerization conditions such as polymerization temperature can also be publicly known conditions.

[0021]

[Example] The polymer production method of this invention is described below based on a particular example.

Example 1

As the polymerization reactor, used was a stainless steel polymerization reactor having an internal volume of 2 m³ equipped with a jacket (maximum heat dissipation capability: 70 Mcal/hr)

and a reflux condenser (maximum heat dissipation capability: 50 Mcal/hr). Considering the safety of the experiment, the heat dissipation capability of the jacket was set at 55 Mcal/hr and the heat dissipation capability of the reflux condenser was set at 45 Mcal/hr in the experiment. Said polymerization reactor was charged with 856 kg of deionized water, 206 g of partially saponified polyvinyl alcohol and 137 g of a cellulose ether, and the gas in the polymerization reactor was eliminated to 50 mm Hg. Then, 685 kg of vinyl chloride monomer was supplied, and in succession while the reaction mixture in the polymerization reactor was ^{being} stirred, 190 g of di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate (10-hour half life temperature at a concentration of 0.1 mol/l in benzene: 43.4°C) and 190 g of t-butyl peroxyneodecanoate (said temperature: 46.5°C) were pressed in using pumps as low active polymerization initiators (1). Subsequently, hot water was fed through said jacket, to heat the inside of the polymerization reactor up to 57°C, and then cooling water was fed through the jacket, to keep the temperature in the polymerization reactor at 57°C for carrying out the polymerization. [0022] When the polymerization conversion rate reached 15%, the heat dissipation by the reflux condenser was started, and at the same time, the addition of isobutyryl peroxide (said temperature: 32.5°C) into the polymerization reactor as a polymerization initiator (2) was started. The supplied amount of isobutyryl peroxide was 60 g, and the supply rate was 1 g per 1 minute. When the addition of isobutyryl peroxide was completed, the

polymerization conversion rate was 40%.

[0023] The polymerization was continued further, and when the inner pressure of the polymerization reactor declined to $6.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$, the polymerization reaction was terminated. The unreactive monomer was recovered, and the slurry as the reaction mixture was taken out of the polymerization reactor, dehydrated and dried, to obtain vinyl chloride polymer. The time taken after start of heating till the termination of the polymerization (polymerization time) is shown in Table 1.

[0024] In order to evaluate the first coloration property in the case where the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet, the psychometric chroma coordinates value (value b) was measured according to the following method. The result is shown in Table 1.

[0025] Measurement of value b

One hundred parts by weight of the obtained vinyl chloride polymer, 1 part by weight of tin laurate based stabilizer (TS-101 produced by Akishima Kagaku), 0.5 part by weight of cadmium based stabilizer (C-100J produced by Katsuta Kako) and 50 parts by weight of dioctyl phthalate as a plasticizer were mixed, and the mixture was kneaded using a two-roll mill at 150°C for 5 minutes. It was then formed into a 0.8 mm thick sheet. The sheet was cut, and the cut sheets were overlaid in a mold of $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ (thick), heated and pressed at 150° and $65\text{--}70 \text{ kgf/cm}^2$, to be molded for preparing a test sample. The test sample was used to obtain the psychometric

chroma coordinates value b in the Hunter color difference formula stated in JIS Z 8730 (1980) using a photoelectric colorimeter (produced by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.). A smaller value b was evaluated to be lower yellowness, i.e., better first coloration property.

[0026] Value b is obtained as described below. As described in JIS Z 8722, standard illuminant C and a photoelectric colorimeter (Model Z-1001 DP produced by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) were used to obtain the stimulus values Y and Z of XYZ color system according to the stimulus value direct reading method. As the geometrical condition of illumination and light receiving, the condition d described in 4.3.1 of JIS Z 8722 was employed. Based on the obtained stimulus values Y and Z, the value b was calculated from the formula: $b = 7.0 (Y - 0.87Z) / Y^{1/2}$ stated in JIS Z 8730 1980).

[0027] Furthermore, the number of fish eyes formed when the obtained polymer was molded into a sheet was measured according to the following method. The result is shown in Table 1.

[0028] Measurement of the number of fish eyes

Twenty five grams of a mixture prepared by mixing 100 parts by weight of the obtained vinyl chloride polymer, 50 parts by weight of dioctyl phthalate, 1.5 parts by weight of tribasic acid lead sulfate, 1.5 parts by weight of lead stearate, 0.1 part by weight of titanium oxide and 0.05 part by weight of carbon black was kneaded using a 6-inch roll-mill at 140°C for 5 minutes, and molded into a 10 mm wide 0.2 mm thick sheet. The number of transparent particles (fish eyes) per 100 cm² of the obtained sheet was counted.

[0029] Comparative Example 1

In Comparative Example 1, polymerization was carried out as described for Example 1, except that isobutyryl peroxide was not added after start of the heat dissipation by the reflux condenser. The polymerization time is shown in Table 1. To evaluate the first coloration property in the case where the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet, the value b was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1. Furthermore, the number of fish eyes formed when the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1.

[0030] Comparative Example 2

In Comparative Example 2, polymerization was carried out as described for Example 1, except that the supply rate of isobutyryl peroxide was set at 10 g per 1 minute. The polymerization time is shown in Table 1. The polymerization conversion rate when the addition of isobutyryl peroxide was completed was 25%.

[0031] Moreover, in Comparative Example 2, since the supply rate of isobutyryl peroxide was large, the polymerization reaction rate increased sharply to sharply increase the calorific value. So, the heat dissipation by the jacket and the reflux condenser could not temporarily catch up with the increase of calorific value at a polymerization conversion rate of about 30%, and the temperature in the polymerization reactor could not be controlled at 57°C, rising by about 3°C.

[0032] To evaluate the first coloration property in the case where

the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet, the value b was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1. Furthermore, the number of fish eyes formed when the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1.

[0033] Comparative Example 3

In Comparative Example 3, polymerization was carried out as described for Example 1, except that 80 g of 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide (10-hour half life temperature at a concentration of 0.1 mol/l in benzene: 59.5°C) was used as a polymerization initiator (1) in addition to 190 g of di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate and 190 g of t-butyl peroxyneodecanoate, and that isobutyryl peroxide was not added after start of the heat dissipation by the reflux condenser. The polymerization time is shown in Table 1. To evaluate the first coloration property in the case where the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet, the value b was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1. Furthermore, the number of fish eyes formed when the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1.

[0034] Comparative Example 4

In Comparative Example 4, polymerization was carried out as described for Example 1, except that 184 g of di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate and 184 g of t-butyl peroxyneodecanoate were used

as polymerization initiators (1) instead of 190 g of di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate and 190 g of t-butyl peroxyneodecanoate, and that 46 g of di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate and 46 g of t-butyl peroxyneodecanoate were used as polymerization initiators (2) instead of isobutyryl peroxide after start of the heat dissipation by the reflux condenser at a supply rate of 1 g of each initiator per 1 minute (that is, at a supply rate of 2 g of the polymerization initiators (2) per 1 minute). The polymerization time is shown in Table 1. The polymerization conversion rate after the addition of 46 g of di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate and 46 g of t-butyl peroxyneodecanoate was completed was 45%. To evaluate the first coloration property in the case where the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet, the value b was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1. Furthermore, the number of fish eyes formed when the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1.

[0035] Comparative Example 5

In Comparative Example 5, polymerization was carried out as described for Example 1, except that 40 g of isobutyryl peroxide was added as a polymerization initiator (1) in addition to 190 g of di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate and 190 g of t-butyl peroxyneodecanoate, and that isobutyryl peroxide was not added after start of the heat dissipation by the reflux condenser. The polymerization time is shown in Table 1. To evaluate the first coloration property in the case where the obtained vinyl chloride

polymer was molded into a sheet, the value b was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1. Furthermore, the number of fish eyes formed when the obtained vinyl chloride polymer was molded into a sheet was measured according to the method of Example 1. The result is shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

| | | Example 1 | Compa- rative Example 1 | Compa- rative Example 2 | Compa- rative Example 3 | Compa- rative Example 4 | Compa- rative Example 5 |
|---|--|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Polymerization initiators (1) (g) Each parenthesized value is the amount (parts by weight) per 100 parts by weight of the monomer | Polymeri- zation initiator A <i>EHP</i> | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0269) | 190 (0.0277) |
| | Polymeri- zation initiator B <i>23</i> | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0269) | 190 (0.0277) |
| | Polymeri- zation initiator C <i>36</i> | - | - | - | 80 (0.0117) | - | - |
| | Polymeri- zation initiator D <i>187</i> | - | - | - | - | - | 40 (0.0058) |
| Polymerization initiators (2) (g) Each parenthesized value is the amount (parts by weight) per 100 parts by weight of the monomer | Polymeri- zation initiator A <i>EHP</i> | - | - | - | - | 46 (0.0067) | - |
| | Polymeri- zation initiator B <i>23</i> | - | - | - | - | 46 (0.0067) | - |
| | Polymeri- zation initiator D <i>187</i> | 60 (0.0088) | - | 60 (0.0088) | - | - | - |
| Supply rate of polymerization initiator(s) (2) | | 1 g/min | - | 10 g/min | - | 2 g/min (each 1 g/min) | - |
| Polymerization time | | 4 hours 17 minutes | 5 hours 3 minutes | 4 hours 20 minutes | 4 hours 32 minutes | 4 hours 27 minutes | 4 hours 30 minutes |
| Value b | | 9.4 | 10.1 | 9.7 | 12.5 | 12.5 | 9.7 |
| Number of fish eyes | | 12 | 11 | 15 | 13 | 13 | 34 |

Polymerization initiator A: di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate
(half life temperature: 43.4°C)

Polymerization initiator B: t-butyl peroxyneodecanoate (half life temperature: 46.5°C)

Polymerization initiator C: 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide (half life temperature: 59.5°C)

Polymerization initiator D: isobutyryl peroxide (half life temperature: 32.5°C)

[0037]

[Effects of the invention] According to the production method of this invention, since heat can be dissipated efficiently while a polymer is^{being} produced, the time needed for one batch of polymerization can be shortened to enhance the productivity. Furthermore, in the case where the polymer obtained by applying the production method of this invention is molded into, for example, a sheet, the sheet obtained can be smaller in the number of fish eyes and good in first coloration property.

(11)特許出願公開番号

特開平7-82304

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C O 8 F 2/18

MBF

2/00

MAH

14/06

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-251073

(22)出願日 平成5年(1993)9月13日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 大西 秀二

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信

越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(72) 発明者 天野 正

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信

越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することにより重合体を製造する方法において、前記還流コンデンサによる除熱開始後重合転化率が60%に到達するまでの間にベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度が40℃以下の高活性油性重合開始剤を仕込む工程を有し、前記油性重合開始剤の仕込み量が単量体 100重量部当り0.0001~0.02重量部であり、前記油性重合開始剤の仕込み速度が1分間当り前記仕込み量の0.5~5重量%であることを特徴とする重合体の製造方法。

【効果】 重合体製造中、効率的に除熱を行うことができ、重合1パッチに要する時間を短縮することができるため生産性が向上する。また、得られた重合体をシート等に成形した場合、フィッシュアイが少なく、初期着色性が良好な成形物を得ることができる。

[illegible]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することにより重合体を製造する方法において、前記還流コンデンサによる除熱開始後重合転化率が60%に到達するまでの間に、ベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度が40℃以下の高活性油溶性重合開始剤を仕込む工程を有し、前記油溶性重合開始剤の仕込み量が単量体 100重量部当り0.0001~0.02重量部であり、前記油溶性重合開始剤の仕込み速度が1分間当り前記仕込み量の 0.5~5重量%であることを特徴とする重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物の懸濁重合による重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物（以下、塩化ビニル等という。）の懸濁重合は、例えば、ジャケット及び還流コンデンサを備えた重合器中に水性媒体、分散剤（懸濁剤）及び重合開始剤を仕込み、次に重合器内を排気して塩化ビニル等を仕込み、更に必要に応じてその他の各種添加剤を仕込んだ後、ジャケットに熱水を通して重合器内を所定の重合反応温度になるまで昇温し、続いてジャケット及び還流コンデンサに冷却水を通して重合反応熱を除去することにより重合器内を所定の反応温度に保持しながら重合反応を行わせる、という方法により実施されている。

【0003】近年、生産性を向上するため重合時間の短縮化が図られている。重合時間の短縮化の方法の一つとして重合開始剤の仕込み量を増量して重合反応速度を増大させる方法がある。かかる方法による場合、重合の初期段階から重合反応による発熱量が増大するのでかかる段階での除熱能力を高める必要がある。ところが、重合の初期段階、即ち、重合反応開始後重合転化率が低い時期（通常、重合転化率15%未満）に還流コンデンサによる除熱を行うと、得られる重合体に粗粒が発生したりブロック状の重合体が生成する等の不都合があるため、かかる時期に還流コンデンサを使用することができない。そのため、重合の初期段階での除熱はジャケットのみで行わなければならないという問題を生じた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような問題を回避するために、①低活性重合開始剤を併用する、②重合開始剤を重合反応開始前と所定の重合転化率に到達した後の2回に分割して仕込む等の、重合の初期段階における重合反応速度を抑えて発熱量を小さくしてジャケットの除熱能力を超えないように制御し、還流コンデンサに

よる除熱開始後に重合反応速度を増大させるという対策が講じられている。

【0005】ところで、重合時間を短縮するためには、除熱を効率よく行う必要もある。しかし、上記①、②の方法によれば還流コンデンサによる除熱開始後に重合反応速度を増大させることから重合反応の後半に発熱のピークを迎えることとなる。従って、還流コンデンサによる除熱の開始直後は、還流コンデンサによる除熱能力の未利用部分が多く除熱の効率がよいとはいえない。

【0006】また、重合体を着色剤等を添加せずにシート等の成形物に加工する際に生じる重合体特有の着色は初期着色と称され、小さい程好ましい。

【0007】しかし、上記①の方法においては低活性重合開始剤が重合体中に残留し、上記②の方法においては所定の重合転化率に到達した後の重合時間が短いことから2回目に仕込んだ重合開始剤が重合体中に残留する。そのため、上記①、②の方法によれば、得られる重合体をシート等に成形した場合の初期着色性が悪化するという不都合がある。

【0008】従って、本発明の課題は、還流コンデンサを備えた重合器中で塩化ビニル等を懸濁重合することにより重合体を製造する方法であって、除熱を効率的に行って、重合時間を短縮することができ、しかもシート等に成形した場合、得られる成形物の初期着色性が良好である重合体を製造することができる製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、上記課題を解決した。本発明は、塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することにより重合体を製造する方法において、前記還流コンデンサによる除熱開始後重合転化率が60%に到達するまでの間に、ベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度が40℃以下の高活性油溶性重合開始剤を仕込む工程を有し、前記油溶性重合開始剤の仕込み量が単量体 100重量部当り0.0001~0.02重量部であり、前記油溶性重合開始剤の仕込み速度が1分間当り前記仕込み量の 0.5~5重量%であることを特徴とする重合体の製造方法を提供する。

【0010】高活性油溶性重合開始剤

本発明において使用される、ベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度が40℃以下の高活性油溶性重合開始剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド（ベンゼン中 0.1mol/L 濃度における10時間半減期温度：26.5℃）、イソブチルパーオキシド（同32.5℃）、 α -クミルパーオキシネオデカノエート（同36.6℃）、ジイソプロピルベンゼン（同36.4℃）、ジアリルパーオキシカーボネート（同38.3℃）等が挙げられ、これらは単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。これらの高活性油溶性重合開始剤の

中で好ましいものは、イソブチルパーオキシド及び α -ナフチルパーオキシネオデカノエートである。

【0011】上記高活性油性重合開始剤の所定量が、還流コンデンサによる除熱開始後重合転化率が60%、好ましくは50%に到達するまでの間に、所定の仕込み速度で仕込まれる。これにより、重合時間を短縮することができ、しかも初期着色性が良好な成形物が得られる重合体を製造することができる。還流コンデンサによる除熱開始前に前記高活性油性重合開始剤の添加を開始すると、重合反応熱の増大によりジャケットの除熱能力の限界を超えることとなり重合器内の温度を所定の温度に維持するのが困難になったり、得られる重合体中のフィッシュアイが増大するという不都合が生じる。一方、重合転化率が60%を超えてから前記高活性油性重合開始剤を添加すると、重合体中の該開始剤の残留量が増して、かかる重合体を成形した場合の初期着色性が悪化することになる。

【0012】上記高活性油性重合開始剤の仕込み量は、単量体 100重量部当り0.0001~0.02重量部であり、好ましくは0.001~0.01重量部である。上記高活性油性重合開始剤の仕込み量が多すぎると、得られる重合体中の該開始剤の残留量が増加してかかる重合体を成形した場合の初期着色性を低下させ、少なすぎると重合時間をあまり短縮することができない。

【0013】また、上記高活性油性重合開始剤の仕込み速度は、1分間当り前記仕込み量の0.5~5重量%であり、好ましくは1~3重量%である。上記高活性油性重合開始剤の仕込み速度が大きすぎると重合反応による発熱量が急激に増大し、ジャケット及び還流コンデンサによる除熱能力が不足して重合器内の温度を一定に制御することが困難となる等の不都合が生じる。また、前記仕込み速度が小さすぎると、還流コンデンサによる除熱の開始直後の該コンデンサの除熱能力の未利用部分が多くなり、除熱効率が悪く重合時間をあまり短縮することができない等の不都合が生じる。

【0014】重合体製造方法

本発明における塩化ビニル等の懸濁重合による重合体の製造は、例えば以下のようにして実施される。まず、ジャケット及び還流コンデンサを備えた重合器に、水性媒体及び分散剤を仕込み、次に、該重合器内を排気後塩化ビニル等を仕込んで、更に、一般的に使用されている、上記高活性油性重合開始剤以外の重合開始剤及び必要に応じてその他の添加剤を仕込む。続いて、該重合器内を所定の重合温度に昇温することにより重合反応を開始させる。重合反応開始後、ジャケットに冷却水を通し、重合反応熱の除去を開始して重合器内の温度を一定に保持しながら反応を行わせる。次に、仕込み単量体の重合転化率が15%以上に達したら還流コンデンサによる除熱を開始する。還流コンデンサによる除熱の開始時期が早すぎると得られる重合体の粒度が粗くなったり、ブロッ

ク状の重合体が生成することがあり、遅すぎると重合時間を短縮することができない。還流コンデンサによる除熱を開始した後重合転化率が60%に到達するまでの間に、上記したように前記高活性油性重合開始剤の所定量を所定の仕込み速度で仕込む。重合終了後は未反応の単量体を回収し、生成した重合体を重合器外に抜き出す。

【0015】本発明の製造方法を適用して重合を行う単量体は、塩化ビニル単独のほか、塩化ビニルを主体とする単量体混合物（通常、塩化ビニル50重量%以上）が包含され、この塩化ビニルと共重合されるモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル；例えば、エチレン、プロピレン等のオレフィン；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；その他塩化ビニルと共重合可能な単量体が例示される。

【0016】また、上記の製造方法において最初に重合器に仕込まれる、上記高活性油性重合開始剤以外の重合開始剤としては、ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40℃を超えて55℃以下である低活性重合開始剤を使用する。かかる低活性重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度：40.5℃）、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（同43.4℃）等のパーオキシジカーボネート化合物、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート（同53.2℃）、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート（同46.5℃）、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート（同49.7℃）等のパーオキシエステル化合物、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル（同51.0℃）等のアゾ化合物等が挙げられ、これらは単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。かかる低活性重合開始剤の仕込み量は、還流コンデンサによる除熱開始前のジャケット単独での除熱能力を超えない範囲で適宜設定すればよく、好ましくは、仕込み単量体100重量部当たり0.03~0.12重量部であり、更に好ましくは0.05~0.08重量部である。この重合開始剤の仕込み量が多すぎると、得られる重合体をシート等に成形した場合の初期着色性が悪化する原因となり、少なすぎると、重合時間の短縮化が図れず、生産性低下の原因となる。

【0017】上記の製造方法において仕込まれる水性媒体の量は、仕込み単量体100重量部当たり、通常、100~200重量部であり、好ましくは、110~160重量部である。

【0018】更に、上記の製造方法において仕込まれる分散剤は、従来公知のものでよく、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル；部分ケン化ポリビニル

アルコール；アクリル酸重合体；ゼラチン等の水溶性ポリマーが挙げられる。これらは単独でも2種以上の組合せでも使用することができる。また、前記の分散剤と共にソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロックコポリマー等のノニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリル酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤等を使用することもできる。分散剤の仕込み量は、仕込み単量体 100重量部当たり、通常、0.03~2.0 重量部であり、好ましくは0.04~0.15重量部である。

【0019】また、必要に応じて、その他の添加剤として塩化ビニル系の重合に適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、pH調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、スケール防止剤などを添加することも任意である。

【0020】この重合に際しての他の条件、例えば重合器への水性媒体、塩化ビニル単量体、場合によっては他のモノマー、分散剤等の仕込方法は従来公知の方法で行えばよく、重合温度等の重合条件も従来公知のものでよい。

【0021】

【実施例】以下、本発明における重合体製造方法を具体例を挙げて説明する。

実施例 1

重合器として、ジャケット（最大除熱能力：70 Mcal/Hr）及び還流コンデンサ（最大除熱能力：50 Mcal/Hr）を備えた内容積2 m³のステンレス製重合器を用いた。実験の安全性を考慮して、ジャケットの除熱能力を55 Mcal/Hrに、還流コンデンサの除熱能力を45 Mcal/Hrに設定して実験を行った。前記重合器に、脱イオン水 856kg、部分けん化ポリビニルアルコール 206g及びセルロースエーテル137gを投入して、該重合器内を50mmHgになるまで脱気した後塩化ビニル単量体685kgを仕込み、続いて、重合器内の反応混合物を攪拌しながら、更に重合開始剤(1)として低活性重合開始剤としてジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（ベンゼン中 0.1 mol/L 濃度における10時間半減期温度：43.4℃）190gと、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート（同半減期温度：46.5℃）190gとをポンプで圧入した。その後、前記ジャケットに熱水を通じて重合器内を57℃まで昇温して、次に、該ジャケットに冷却水を通して重合器内の温度を57℃に保持して重合を行わせた。

【0022】重合転化率が15%に達した時点で、前記還流コンデンサによる除熱を開始すると同時に、前記重合器内に重合開始剤(2)としてイソブチルパーオキシド（同半減期温度：32.5℃）の添加を開始した。イソブチルパーオキシドの仕込み量は60gであり、仕込み速度は1分間当たり1gとした。イソブチルパーオキシドの添加が終了した時点の重合転化率は40%であった。

【0023】引き続き重合を行い、前記重合器の内圧が6.0kgf/cm²・Gに低下した時点で重合反応を停止し、未反応単量体を回収した後、反応混合物であるスラリーを重合器から取り出し、脱水乾燥して塩化ビニル重合体を得た。尚、昇温開始から重合反応の停止までに要した時間（重合時間）を表1に示す。

【0024】得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、クロマテックネス指数（b値）を下記の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0025】・b値の測定

得られた塩化ビニル重合体 100重量部、ラウリン酸スズ系安定剤（昭島化学社製、TS-101）1重量部、カドミウム系安定剤（勝田化工社製、C-100 J）0.5重量部及び可塑剤としてジオクチルフタレート50重量部を配合し、2本ロールミルを用いて150℃で5分間混練した後、厚さ0.8mmのシートを形成した。次にこのシートを裁断して重ねて4cm×4cm×1.5cm（厚さ）の型枠に入れて150℃、65~70kgf/cm²で加熱、加圧成形して測定試料を作成した。この測定試料について、光電色彩計（日本電色工業株式会社製）を用いて、JIS Z 8730(1980)に記載のハンターの色差式におけるクロマテックネス指数b値を求め、b値が小さい程黄み度が小さい、即ち、初期着色性が良好であると評価した。

【0026】b値は次のようにして求める。JIS Z 8722の記載に従って、標準光C、光電色彩計（日本電色工業株式会社製、Z-1001 DP 型測色色差計）を用い、刺激値直読方法により、XYZ表色系の刺激値Y及びZを求める。照明及び受光の幾何学的条件としては、JIS Z 8722の4.3.1項に記載の条件dを採用した。求められた刺激値Y及びZから、JIS Z 8730(1980)に記載の式： $b = 7.0 (Y - 0.87Z) / Y^{1/2}$ により、b値が算出される。

【0027】また、得られた重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を下記の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0028】・フィッシュアイの測定

得られた塩化ビニル重合体 100重量部、フタル酸ジオクチル50重量部、三塩基酸硫酸鉛 0.5重量部、ステアリン酸鉛 1.5重量部、酸化チタン 0.1重量部及びカーボンブラック0.05重量部の配合割合で調製した混合物の25gを、混練用6インチロールによって140℃で5分間混練した後、幅10mm、厚さ0.2mmのシートに成形し、得られたシート100cm²当りの透明粒子数（フィッシュアイ）の個数を計数した。

【0029】比較例 1

本比較例1においては、還流コンデンサによる除熱開始後にイソブチルパーオキシドを添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場

合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0030】比較例2

本比較例2においては、イソブチルパーオキシドの仕込み速度を1分間当り10gとした以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。尚、イソブチルパーオキシドの添加終了時における重合転化率は25%であった。

【0031】また、本比較例2においては、イソブチルパーオキシドの仕込み速度が大きかったために、重合反応速度が急激に増大して発熱量が急激に増加し、ジャケット及び還流コンデンサによる除熱が重合転化率30%付近で一時的に間に合わなくなり、重合器内の温度を57℃に制御することができず、重合器内の温度が約3℃上昇してしまった。

【0032】得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0033】比較例3

本比較例3においては、重合開始剤(1)としてジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 190g及びt-ブチルパーオキシネオデカノエート 190gに加えて、更に3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド(ベンゼン中濃度 0.1mol/Lにおける10時間半減期温度: 59.5℃) 80gを使用し、しかも、還流コンデンサによる除熱開始後にイソブチルパーオキシドを添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。

その結果を表1に示す。

【0034】比較例4

本比較例4においては、重合開始剤(1)としてジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 190g及びt-ブチルパーオキシネオデカノエート 190gの代わりに、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 184g及びt-ブチルパーオキシネオデカノエート 184gを使用し、しかも、還流コンデンサによる除熱開始後、重合開始剤(2)としてイソブチルパーオキシドの代わりにジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート46g及びt-ブチルパーオキシネオデカノエート46gを使用し、それぞれを1分間当り1gの仕込み速度で同時に添加(つまり、重合開始剤(2)としては1分間当り2gの仕込み速度で添加)した以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。尚、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート46g及びt-ブチルパーオキシネオデカノエート46gの添加終了時点の重合転化率は45%であった。得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0035】比較例5

本比較例5においては、重合開始剤(1)としてジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 190g及びt-ブチルパーオキシネオデカノエート 190gに加えて、更にイソブチルパーオキシド40gを使用し、しかも、還流コンデンサによる除熱開始後にイソブチルパーオキシドを添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合時間を表1に示す。得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合の初期着色性を評価するために、実施例1と同様の方法でb値を測定した。その結果を表1に示す。また、得られた塩化ビニル重合体をシートに成形した場合のフィッシュアイの個数を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

| 重合開始剤(1) (g) | 重合開始剤A | 実施例 1 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|--|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | | | | | | | |
| ()内：単量体 100重量部当 りの仕込み量 (重量部) | 重合開始剤A | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 184 (0.0269) | 190 (0.0277) |
| | 重合開始剤B | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 190 (0.0277) | 184 (0.0269) | 190 (0.0277) |
| | 重合開始剤C | — | — | — | 80 (0.0117) | — | — |
| | 重合開始剤D | — | — | — | — | — | 40 (0.0058) |
| 重合開始剤(2) (g) | 重合開始剤A | — | — | — | — | 46 (0.0067) | — |
| | 重合開始剤B | — | — | — | — | 46 (0.0067) | — |
| | 重合開始剤D | 60 (0.0088) | — | 60 (0.0088) | — | — | — |
| 重合開始剤(2)の仕込み速度 | | 1 g/分 | — | 10 g/分 | — | 2 g/分 (±1g/分) | — |
| 重合時間 | | 4時間17分 | 5時間3分 | 4時間20分 | 4時間32分 | 4時間27分 | 4時間30分 |
| b値 | | 9.4 | 10.1 | 9.7 | 12.5 | 12.5 | 9.7 |
| フィッシュアイ (個) | | 12 | 11 | 15 | 13 | 13 | 34 |

重合開始剤A：ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（半減期温度：43.4℃）
重合開始剤B：1-ブチルパーオキシネオデカノエート（半減期温度：46.5℃）
重合開始剤C：3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド（半減期温度：59.5℃）
重合開始剤D：イソブチルパーオキシド（半減期温度：32.5℃）

【0037】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、重合体製造中、効率的に除熱を行うことができ、重合1パッチに要する時間を短縮することができるため生産性が向上す

る。また、本発明の製造方法を適用して得られた重合体をシート等に成形した場合、フィッシュアイが少なく、初期着色性が良好な成形物を得ることができる。